

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-211250

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

D21H 11/20

D21H 17/67

D21H 27/00

(21)Application number : 11-330177

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : YOSHINO HITOSHI  
KONDO YUJI  
MIURA KYO

(30)Priority

Priority number : 10331577 Priority date : 20.11.1998 Priority country : JP

(54) MEDIUM TO BE RECORDED, AND IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To leave the feeling of a plain paper on the surface of a paper, and at the same time, improve the printing performance, and prevent defective printing from occurring by providing a surface layer at least on one surface of a base layer, and forming the base layer mainly out of a fiber-form substance, and at the same time, internally adding an alumina hydrate having a boehmite structure to the fiber-form substance.

SOLUTION: A multiple layer paper is formed of a base layer and a surface layer which is provided at least on one surface of the base layer. In this case, the base layer is formed mainly of a fiber-form substance, and to the fiber-form substance, an alumina hydrate having a boehmite structure, is internally added. Then, in an image forming method wherein fine drops of an ink are discharged from micropores, and a printing is performed by imparting the fine drops of the ink to a medium to be recorded, this medium to be recorded is used, and at the same time, by making a heat energy react with the ink, the ink drops are discharged. Also, the basic weight of the surface layer preferably is 5 g/m<sup>2</sup> or higher, and also, in a range of 40 wt.% or lower of the whole body of the medium to be recorded. In addition, as a cellulose pulp to be used, a fine fibrillated cellulose is added.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-211250

(P2000-211250A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 J 2/01		D 2 1 H 11/20	
D 2 1 H 11/20		17/67	
17/67		27/00	E
27/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数20	O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-330177

(22) 出願日 平成11年11月19日 (1999. 11. 19)

(31) 優先権主張番号 特願平10-331577

(32) 優先日 平成10年11月20日 (1998. 11. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 芳野 斉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 近藤 祐司

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 三浦 協

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 100090538

弁理士 西山 恵三 (外2名)

(54) 【発明の名称】 被記録媒体およびこの被記録媒体を用いた画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 紙表面が普通紙の風合いを残している上にインク吸収性が良く、かつ印字部の光学濃度が高く、粉落ちやカールの少ない被記録媒体、該被記録媒体を用いた画像形成方法及び該方法により得られた印字物を提供すること。

【解決手段】 被記録媒体を、基層と基層の少なくとも片面に表面層を設けた構成の多層紙で、基層は主として繊維状物質からなり、表面層はペーマイト構造を有するアルミナ水和物が繊維状物質に内添されている構成とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基層と基層の少なくとも片面に表面層を設けた構成の多層紙で、基層は主として繊維状物質からなり、表面層はペーマイト構造を有するアルミナ水和物が繊維状物質に内添されていることを特徴とする被記録媒体。

【請求項 2】 基層、表面層、裏面層の 3 層を有する多層紙で、基層は主として繊維状物質からなり、表面層はペーマイト構造を有するアルミナ水和物が繊維状物質に内添されていて、基層の表面層と反対面に裏面層が設け

られていることを特徴とする被記録媒体。

【請求項 3】 前記被記録媒体の基層と表面層または基層と表面層、裏面層は抄き合わせて形成されることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 4】 前記被記録媒体は基層の上に表面層または表面層および裏面層が塗設で設けられることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 5】 前記被記録媒体の基層は表面層よりも液体吸収性が高いことを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 6】 前記被記録媒体の表面層の坪量は  $5 \text{ g/m}^2$  以上で、かつ被記録媒体全体の 40 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 7】 前記被記録媒体におけるペーマイト構造のアルミナ水和物の添加量は表面層の 50 重量%未満であることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 8】 前記表面層は微細フィブリル化セルロースを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 9】 前記表面層は広葉樹または針葉樹を原料とする硫酸塩パルプ、亜硫酸塩パルプ、ソーダパルプを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 10】 前記表面層はマンセル化セルロース、フラッフ化セルロース、嵩高性セルロースなどの嵩高いまたは隙間の多いセルロースの中から 1 種類以上を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 11】 前記基層は表面層よりも叩解度の低いセルロースパルプを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 12】 前記基層は吸収性材料を 1 種類以上含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 13】 前記基層はマンセル化セルロース、フラッフ化セルロース、嵩高性セルロースなどの嵩高いまたは隙間の多いセルロースの中から 1 種類以上を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 14】 前記基層は無サイズであることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 15】 前記被記録媒体の動的走査吸液計によ

る吸収曲線から求められる濡れ時間が 15 ミリ秒以下であり、かつ吸収係数が  $5 \text{ ml/m}^2 \text{ s}^{-1/2}$  以上あることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 16】 前記被記録媒体の再湿潤、自由乾燥後の超音波伝播速度の変化率が 7%以下であり、MD 方向と CD 方向の変化率の比が 1.4 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 17】 前記被記録媒体の裏面または裏面層に透かし模様がいっていることを特徴とする請求項 1 または 2 の被記録媒体。

【請求項 18】 前記被記録媒体の裏面または裏面層に印刷が施されていることを特徴とする請求項 2 の被記録媒体。

【請求項 19】 インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として請求項 1 または 2 に記載の被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 20】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項 19 に記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクを用いた記録に好適な被記録媒体に関し、紙表面が普通紙の風合いを残している上に画像濃度が高く、色調が鮮明で、しかもインク吸収能力に優れたインクジェット用被記録媒体、該被記録媒体を用いた画像形成方法及び該方法により得られた印字物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、現像・定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録の分野にまで広く応用されつつある。

【0003】インクジェット記録方式において、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。かかる問題点を解決するために、従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。たとえば特開昭 55-5830 号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が提案され、特開昭 55-51583 号公報には被覆層中の顔料

3

として非晶質シリカを用いた例が提案されている。また、米国特許明細書第 4879166 号、同 5104730 号、特開平 2-276670 号、同 5-32413 号、同 5-32414 号では、擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する記録シートが提案されている。これらは基材の上にアルミナやシリカなどの顔料を含むインク受容層を形成する形態である。インク受容層が形成されているために、紙基材を用いても普通紙の風合いが得られていない。普通紙風の記録媒体を得るために、例えば特開平 6-312572 10 号、同 7-25131 号、同 7-25132 号では紙基材の上に超微粒子を微量塗工した記録面がパルプの繊維形状を残し、かつ超微粒子顔料の被覆率が 70% 以上の媒体を提案している。

【0004】それに対して紙に填料などを内添した媒体も提案されている。例えば特開昭 53-49113 号では尿素ホルマリン樹脂粉末を内添したシート上に水溶性高分子を塗布・含浸した記録紙が提案されている。特開昭 58-8685 号には合成珪酸塩、硝子繊維を内添したシートに水溶性高分子を塗布・含浸した記録紙が提案 20 されている。これらは無サイズ紙に特定の微粉末を内添することでインク吸収性を向上させたものである。その他にシートに微サイズを与えた提案もある。例えば特公昭 60-27588 号には湿潤紙力増強剤を内添し、表面塗工用塗料を塗布したシートでステキヒトサイズ度が 3 秒以下である記録紙が提案されている。特公昭 61-50795 号（特開昭 56-57117 号）にはケン化型サイズ剤を紙表面に塗工した記録紙が提案されている。これらはサイズ処理を行うことでインクの吸収性を抑えてドット径を制御するものである。さらに特開平 7-232473 号、特開平 7-232474 号、特開平 7-232475 号には非晶質アルミナ水和物を内添した記録紙が提案されている。

【0005】内添紙の別な形態としては多層構成の紙が提案されている。例えば特開昭 63-118287 号と USP 4734336 号ではパルプ繊維からなる支持体層とシリカなどの填料と繊維からなる表層を重ね合わせた無塗工紙が提案されている。特開平 1-78877 号、同 2-243381 号、同 2-243382 号、同 5-106197 号には抄き合わせによる多層紙で基層 40 または基層と表面層の合わせ面にサイズ処理がなされた記録紙が提案されている。さらに特開平 6-219043 号には表面層に難溶性または水不溶性の無機物を担持した多層紙が提案されている。また特開平 6-287886 号および同 7-5430 号、同 8-258400 号には高高セルロース、マーセル化パルプ、広葉樹漂白サルファイトパルプなどの特定のパルプを用いた多層紙が提案されている。特開平 9-170190 号には表層に親水性繊維と疎水性繊維を主成分として基層が主としてセルロース繊維からなる多層紙が提案されている。

4

【0006】しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

(1) 前記インク受容層を基材上に形成した構成の被記録媒体では、基材に紙を用いた場合では紙の上に厚く顔料などが塗工されるため紙の風合いが残らないという問題点がある。塗工量を減らすことによって紙の風合いを出すことはできるがインク吸収性や発色性は損なわれるという問題点がある。

(2) 上記無サイズ紙に特定の微粉末を内添した被記録媒体ではインク吸収性は良いものの多色印字を行うと裏抜けが発生してしまう。そのため印字ドットが広がったり、光学濃度が十分に出ないという問題点がある。逆にシートに微サイズを与えた被記録媒体では、裏抜けは防止できるがインク吸収性は十分でなく多色印字での溢れやにじみが発生したり、印字部の光学濃度が高くないという問題がある。

(3) 多層構成の被記録媒体では基層に内添サイズを行ったりまたは表面層と基層の合わせ面にサイズ処理を行うことで、インクの裏抜けや裏面からの透過は防止することができる。しかしながらこの方法は基層へのインクの浸透を制限しているので多色印字や高速印字を行った時にインクの溢れが発生する場合がある。また内添する顔料には炭酸カルシウム、クレイ、カオリン、酸性白土、タルク、合成シリカ、二酸化チタンなどが用いられているがインク吸収、発色、解像度を満足することはできない。前記高高セルロース、マーセル化パルプ、広葉樹漂白サルファイトパルプなどの特定のパルプを用いた多層紙では液体の吸収性や拡散性は良いものの、インクジェットで記録した場合には色材の定着が良くないため、印字ドット径が広がったりにじみが発生し易く、光学濃度が出にくいという問題点もある。特開平 8-258400 号には各層のサイズ度を変えて吸収性を改善し、シリカや炭酸カルシウム、二酸化チタンを内添しているが、填料が基層に内添されているために解像度や光学濃度が良好でないという問題点がある。親水性繊維と疎水性繊維を組み合わせた被記録媒体は電子写真特性とインクジェット適性があるが、ポリエステルのような疎水性繊維を含んでいるので高速多色印字ではにじみやハジキが発生する場合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、紙表面が普通紙の風合いを残している上にインク吸収性が良く、かつ印字部の光学濃度が高く、粉落ちやカールの少ない被記録媒体、該被記録媒体を用いた画像形成方法及び該方法により得られた印字物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち本発明は、基層と基層の少なくとも片面に表面層を設けた構成の多層紙で、 50

5

基層は主として繊維状物質からなり、表面層はペーマイト構造を有するアルミナ水和物が繊維状物質に内添されていることを特徴とする被記録媒体である。

【0009】また本発明は、基層、表面層、裏面層の3層を有する多層紙で、基層は主として繊維状物質からなり、表面層はペーマイト構造を有するアルミナ水和物が繊維状物質に内添されていて、基層の表面層と反対面に裏面層が設けられていることを特徴とする被記録媒体である。

【0010】更に本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として上記の被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法であり、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させることを含む。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の被記録媒体を用いることで、紙表面が普通紙の風合いを残している上にインク溶媒の吸収性が良く、印字部の光学濃度が高く、粉落ちやカールが少ない、耐水性に優れた被記録媒体を得ることができる。

【0012】本発明者らは非晶質アルミナ水和物を繊維状物質に内添した被記録媒体を提案した（特許第2714350号〜同第2714352号、特開平9-99627号）。本願はその改良であり、表面層と基層からなる多層構成の紙媒体であり、表面層のみにペーマイト構造を示すアルミナ水和物が内添された被記録媒体である。本発明者らはアルミナ水和物を内添した記録用紙を多層構成にして、表面層のみにアルミナ水和物を内添することと、基層を液体吸収性の良い材料で構成することと、高速で印字を行なう時でも印字画像の発色、解像度が優れていることと、インク吸収速度が早く溢れが生じないことが両立することを見出した。フルラインヘッドなどを用いた超高速機で印字を行う時に特に有効である。本発明速度の印字を行った時も印字された画像の発色性、解像度が著しく改善され、かつ、インク吸収性が良く裏抜けが発生しないという利点がある。

【0013】表面層にアルミナ水和物を添加することで全体に対するアルミナ水和物の添加量が少なくても発色性を良くすることが出来る利点もある。さらにペーマイト構造のアルミナ水和物はセルロース繊維に対する歩留まり率が高いので生産性が良いという利点もある。

【0014】アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク中の染料などの色材の定着が良く、発色性に優れた画像が得られ、しかも黒色インクの茶変、耐光性などの問題点を生じないため、インクジェット用記録媒体に用いる材料としては好ましい。

【0015】本発明の被記録媒体中に存在するアルミナ水和物としては、X線回折法でペーマイト構造を示すアルミナ水和物が、インク吸収性及び色材の吸着性、発

6

色性が良いので最も好ましい。

【0016】アルミナ水和物は下記の一般式により定義される。

【0017】 $Al_2O_{3-n}(OH)_m \cdot mH_2O$

式中、 $n$ は0〜3の整数の一つを表し、 $m$ は0ないし10、好ましくは0ないし5の値を示す。 $mH_2O$ の表現は、多くの場合に結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、 $m$ はまた整数でない値をとることもできる。ただし、 $m$ と $n$ は同時にゼロにならない。

【0018】一般にペーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ペーマイト構造としては、完全ペーマイトの他に擬ペーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間も含んだ構造を取ることもできる。この擬ペーマイトのX線回折図形は完全ペーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。完全ペーマイトと擬ペーマイトは明確に区別できるものではないので、本発明では特に断らない限り、両者を含めてペーマイト構造を示すアルミナ水和物という（以下、アルミナ水和物という）。

【0019】本発明で用いられるペーマイト構造のアルミナ水和物としては、X線回折法でペーマイト構造を示すものが色濃度や解像度、インク吸収性が良いため好ましい。さらにペーマイト構造を示すアルミナ水和物であれば二酸化チタンやシリカなどの金属酸化物を含有したアルミナ水和物を用いることもできる。

【0020】本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、ペーマイト構造のアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの公知の方法で製造することができる。また特開昭56-120508号公報に開示されているように、X線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で50℃以上で加熱処理することによって、ペーマイト構造に変えて用いることができる。

【0021】本発明は表面層と基層からなる被記録媒体で、表面層と基層はそれぞれセルロース繊維を主体としている。表面層のみにアルミナ水和物を含有せしめた構成である。本願発明は印字されたインク中の色材は表面層で吸着され、インク中の溶媒成分は表面層を通過して基層で吸収されるものである。被記録媒体表面の風合いは普通紙であることが好ましい。ここで普通紙風とは表面にセルロース繊維が露出して、手触りに微粒子などが塗工したような感じがしないものを言う。

【0022】さらに本発明では基層の両面に表面層を設けた両面印字可能な構成、さらに必要に応じて基層の表面層と反対面に裏面層を設けた構成までを含む。裏面層は基層と同じようにセルロース繊維を主体としていてアルミナ水和物を含有しないものである。

7

【0023】本発明におけるペーマイト構造のアルミナ水和物の添加量は表面層の全重量の50重量%以下であることが好ましい。この範囲内であれば表面層の紙の風合いを損なうことなく良い発色を得ることができる。さらに好ましい添加量は2~30重量%であり、被記録媒体の表面を擦っても粉落ちやケバ立ちが発生しにくくなる。最も好ましい範囲は5~20重量%であり、印字後の湿潤状態での紙力の低下による破れやシワが発生しにくくなる。被記録媒体全体に対する添加量としては1~20重量%の範囲が好ましい。この範囲内であれば印字画像の色濃度高くなり、かつ混色部の色味が良くなる。

【0024】本発明でアルミナ水和物を表面層のセルロース繊維に内添する方法は、アルミナ水和物の水分散液をセルロースパルプ分散液と混合して抄紙又は塗工する方法を用いることが出来る。

【0025】本発明の表面層、基層、裏面層に用いるセルロースパルプとしては特に制限はない。例えば、広葉樹材および針葉樹材から得られるサルファイトパルプ(SP)、アルカリパルプ(AP)、クラフトパルプ

(KP)等の化学パルプ、セミケミカルパルプ、セミメカニカルパルプ、機械パルプ等、脱墨された二次繊維である故紙パルプが使用可能である。また、パルプは未漂白パルプ、漂白パルプの区別及び叩解、未叩解の区別なく使用可能である。また、セルロースパルプとしては、非木材パルプである草、葉、靱皮、種毛等の繊維、例えば、わら、竹、麻、バガス、ケナフ、みつまた、コットンリッター等のパルプも使用できる。更に、親水性繊維であれば、レーヨン等の再生繊維、セルロース誘導体繊維やポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド等の親水性合成高分子繊維も使用可能である。必要に応じて一般的な填料を加えることも可能である。

【0026】被記録媒体全体の坪量としては、坪量が少なく被記録媒体が極端に薄くなければ特に制限はないが、40~300g/m<sup>2</sup>の範囲がプリンターなどで印字する場合の搬送性の点で好ましい。さらに好ましい範囲は60~200g/m<sup>2</sup>の範囲であり、紙の折り曲げ強度が高くならずに不透明度を高くすることができる。さらに多数枚印字サンプルを重ねた時に貼り付きが発生しにくくなる。

【0027】本発明において表面層の坪量は5g/m<sup>2</sup>以上で、かつ被記録媒体全体の40重量%以下の範囲が好ましい。この範囲内であれば高速印字を行っても印字された色材を表面層内で吸着して、印字部の光学濃度を高くしてビーディングやにじみの発生を防止することができる。さらに好ましい範囲は10g/m<sup>2</sup>以上でかつ被記録媒体の30重量%以下の範囲であり、保存時または印字環境の湿度によるカールの発生を防止することができる上に印字後のカールやうねりを防止することができる。

【0028】ここで本発明で言うニジミとは、一定の面

8

積にベタ印字したとき、染料などの色材により着色される部分が印字した面積よりも広く(大きく)なることであり、ビーディングとは、ベタ印字部で発生するインク滴同士の凝集による粒状の濃度ムラが現れる現象をいい、ハジキとは、ベタ印字部に着色されない部分が生じることという。

【0029】本発明の表面層のさらに好ましい形態については以下の3つの方法があり、必要に応じて選択して用いることができる。

【0030】第1番目の方法は表面層に用いるセルロースパルプとして前記のものに加えて微細フィブリル化セルロースを添加するものである。微細フィブリル化セルロースとしては例えば特開平7-3691号および同8-284090号に記載されているものを用いることができる。ここで微細フィブリル化セルロースとは木材パルプなどのセルロース繊維を微細化して細胞膜を形成している構成単位のフィブリルまで分轄したもので、繊維形態を保持した状態で数多く枝別れしているものである。微細フィブリル化セルロースの添加量としては表面層のセルロース全体の1~50重量%が好ましく、印字画像の色味が改善されて特に混色部の色彩が鮮明になる。さらに好ましい添加量は表面層のセルロース全体の1~30重量%であり、印字画像に色の深みが出てくる上に表面層を擦ってもケバ立ちや内添したアルミナ水和物の粉落ちがしにくくなる。最も好ましい範囲は3~20重量%であり、被記録媒体表面の平滑性が良くなり、かつ印字直後でも被記録媒体表面のタックがなくなる。

【0031】第2番目の方法は表面層に用いるセルロースパルプとして前記のものに加えて広葉樹または針葉樹を原料とする硫酸塩パルプ、亜硫酸塩パルプ、ソーダパルプなどを加えたものである。これらの広葉樹または針葉樹を原料とするパルプは例えば特開平7-54300号に記載されているものを用いることができる。その中で特開平8-258400号、同8-267907号に記載されている広葉樹で繊維壁の薄いパルプを原料とする硫酸塩パルプが最も好ましい。これらのパルプの添加量は50重量%以上が好ましく、印字後の表面層の膨潤やカールが少なくなる。さらに好ましい範囲は70重量%以上で印字されたドットの真円度が高くなる。

【0032】第3番目の方法は表面層に用いるセルロースパルプとして前記のものに加えて嵩高いまたは隙間の多いセルロース繊維を添加したものである。嵩高いまたは隙間の多いセルロース繊維としては例えば、特開平6-287886号に記載されている嵩高性セルロース繊維、特開平7-54300号に記載されているマーセル化されたセルロース、特開平8-667号に記載されているフラッフ化セルロースなどがある。好ましい添加量は1~30重量%であり、インク吸収速度が速くなり、にじみやビーディングが発生しにくくなる。より好ましい範囲は1~10重量%で印字後の色材の定着が早くな

50

る。

【0033】さらに表面層の平滑性を改善するために酵素などで処理されたパルプを必要に応じて添加することができる。用いるパルプは特に制限はないが例えば特開平6-158575に記載されている未叩解のパルプにヘミセルラーゼを添加してから叩解処理を行う方法、特開平10-259587に記載されている叩解処理後にセルロース分解活性を有する酵素で処理された化学パルプがある。

【0034】本発明において基層はインク吸収性が表面層よりも高いことが必要である。一般に各層または被記録媒体のインク吸収速度の測定方法はステキヒトサイズ度を求める方法、特開平6-143793号に記載されているようなインクの接触面から反対面への通過時間を求める方法がある。しかし本発明の被記録媒体のインク吸収速度は極めて早いことこれらの公知の方法で測定することは困難である。本発明では各層または被記録媒体のインク吸収速度は特開平10-131091号に記載された動的走査吸液計によって測定する。各層または被記録媒体の液体吸収速度は濡れ時間と吸収係数で表される。純水、界面活性剤入り水性インクでそれぞれ測定して求める。本発明では基層の液体吸収速度が表面層の液体吸収速度よりも大きくなるか、表面層単独の液体吸収速度よりも表面層と基層を合わせた時の液体吸収速度の方が大きくなれば基層のインク吸収は表面層よりも高いこととする。

【0035】本発明の被記録媒体は各種液体に対して濡れ時間が15ミリ秒以下が好ましい。この範囲内であればインク組成によらずにビーディングの発生が防止できるという効果がある。さらに吸収係数は各種液体について  $5 \text{ ml} / \text{m}^2 \text{ s}^{-1/2}$  以上が好ましい。この範囲内であれば高速で多重印字する場合でもにじみやはじき、ビーディングの発生を防止することができる。

【0036】基層のインク吸収性を表面層よりも高くする方法は以下の3つの方法の中から1種類以上の方法を選択して用いることが出来る。

【0037】第1番目の方法は基層に用いるセルロースパルプの叩解度を表面層に用いるセルロースパルプの叩解度よりも低くするものである。ここで叩解度は C. S. F. (CANADIAN STANDARD FREENESS) で表現されるものである。基層と表面層に用いるセルロースパルプの C. S. F. の差は10以上であれば表面層で吸収したインクの溶媒成分を早く吸収できるので好ましい。50以上であると多重印字を行っても速やかに吸収できるのでより好ましい。基層のセルロースパルプは架橋されたセルロースであるとコックリングが防止できるのでさらに好ましい。

【0038】第2番目の方法は基層に吸収性樹脂などの高吸収性材料を添加するものである。用いる吸収性材料としては自重の3倍以上の吸収量があるものが好まし

く、特に制限はない。例えばデンプン系、セルロース系、合成ポリマー系が挙げられ、具体的には、デンプン-アクリル酸(塩)グラフト共重合体、デンプン-アクリロニトリル共重合体のケン化物、デンプン-アクリル酸エチルグラフト共重合体のケン化物、デンプン-メタクル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、デンプン-アクリルアミドグラフト共重合体のケン化物、デンプン-アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、アクリル酸(塩)重合体、アクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの架橋物、ポリビニルアルコール-無水マレイン酸反応物の架橋物などが挙げられる。特開平9-239903号に記載されている繊維状カルボキシルセルロースのように繊維形状のものをを用いると吸収速度が向上できる点と膨潤による形状変化がないために好ましい。高吸収材料は架橋物であればコックリングが防止できるのでより好ましい。高吸収性材料の添加量はセルロース繊維の1~30重量%の範囲が吸収性が良く、べたつき感が少ないために好ましい。1~10重量%の範囲が紙の手触り感と折り曲げ強度の点からより好ましい。

【0039】第3番目の方法は基層に用いるセルロース繊維に加えて嵩高いまたは隙間の多いセルロース繊維を加えるものである。好ましい嵩高いまたは隙間の多いセルロース繊維としては例えば、特開平6-287886号に記載されている嵩高性セルロース繊維、特開平7-54300号に記載されているマーセル化されたセルロース、特開平8-667号に記載されているフラッフ化セルロースなどがある。

【0040】その他に一般的な低密度紙に使用されている材料を用いることもできる。例えば特開平5-98593に記載されている松材系のサーモメカニカルパルプなどの機械パルプを用いる方法、特開平6-158579に記載されている保水度が特定範囲の針葉樹パルプと保水度が特定範囲の広葉樹パルプを特定の比率で混合して用いる方法、特開平6-248594、特開平8-3892号、特開平11-200282に記載されているバクテリアセルロースの変成体や、バクテリアセルロースと保水度が特定範囲の広葉樹パルプの特定比率での混合物、さらにバクテリアセルロースと発砲樹脂の混合物を用いる方法、特開平8-291494に記載されている南方系広葉樹を含む樹材から製造したパルプを水酸化ナトリウム水溶液で処理してフリーネスを400mCFS以上にしたパルプを用いる方法、特開平10-204790に記載されているフタバガキ類のパルプを含んで500mLCFS以上のLBKPを用いる方法、特開平10-212690に記載されている結合強化ファクターが0.15以上の微細繊維と湿潤カーフファクターが0.4~1.0の範囲にあるカールドファイバーを用い



る方法などがあり、必要に応じて1種類または2種類以上を併用して用いることができる。

【0041】嵩高いまたは隙間の多いセルロースの添加量は特に制限はない。添加量が10～90重量%の範囲が好ましい。この範囲内であれば印字されたインクが表面層から早く移行して多重印字でのにじみが発生しにくくなる。より好ましい範囲は30～70重量%であり、基層表面が平滑になり、かつ基層の印字後のコックリングやしわ、うねりを防止できるので。

【0042】本発明においては基層にインクを吸収させているので基層は無サイズまたは無サイズに極めて近いものが好ましい。特開平1-78877号、同2-243381号、同2-243382号、同3-180599号、同6-219043号に記載されているような、基層のインク吸収をサイズ処理などで抑えて裏抜けを防ぐものとは異なるものである。

【0043】本発明において必要に応じて裏面層を形成することができる。裏面層はセルロース繊維を主成分としてアルミナ水和物を含有しない。セルロース繊維としては上記のものの中で自由に選択することができ、特に制限はない。坪量は被記録媒体全体の30%以下が好ましい。

【0044】本発明の多層構成からなる被記録媒体の製造方法としては表面層と基層のパルプ混合物をそれぞれ作ってから抄紙を行う方法と、基層を形成してから表面層のパルプ混合物を塗布、乾燥して形成する方法がある。

【0045】抄紙工程で製造する方法としては一般的に用いられている多層抄紙の方法を用いることができる。抄き合わせを用いる方法が表面層と基層間などの層間の剥離が生じにくいために好ましい。抄紙装置としては従来から用いられている長網抄紙機、丸網抄紙機、円胴、ツインワイヤーなどを用いることができる。多層紙抄紙用単一ヘッドボックスを使用して、各層を構成する紙料をストックインレットから平行に流出させて層状の紙層を形成する方法は各紙層の境界面で紙料が適度に混合されてZ方向の強度が大きくなるのでさらに好ましい。単一ヘッドボックスとしては、例えばペロイト社のAtrata-Flo、タンペラ社のControl-Flo、KMW社のHTB-3L等を使用することができる。

【0046】表面層を塗設する方法としては一般的な塗工方法を用いることができる。アルミナ水和物を含有するパルプ組成物を基層の上に塗布してから乾燥して表面層を形成する。表面層のパルプ組成物を基層の上に塗布する方法としてはゲートロールコーター、サイズプレス、バーコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーターブラッシュコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、スプレー装置等による塗工技術を採用することができる。

【0047】本発明においては必要に応じて紙力向上剤

や歩留まり向上剤、着色剤を添加して用いることができる。歩留まり向上剤としては、カチオン化澱粉、ジシアンジアミドホルマリン縮合物などのカチオン性歩留まり向上剤やアニオン性ポリアクリルアミド、アニオン性コロイダルシリカなどのアニオン性歩留まり向上剤の中で選択または併用して用いることができる。さらに必要に応じて澱粉などをサイズプレスすることやカレンダーロールなどを用いて表面の平滑性を良くすることも可能である。

【0048】本発明においては被記録媒体の再湿潤、自由乾燥後の超音波伝播速度のMD方向、CD方向の変化率がそれぞれ7%以下であるものが好ましい。この範囲内であれば高速で多重印字を行った時の変形、しわ、コックリングなどを防止することができる。さらに同変化率の縦横比(CD方向とMD方向の比)が1.4以下であれば印字後のカールを防止することができるのでさらに好ましい。再湿潤、自由乾燥後の超音波伝播速度の変化率、同縦横比は媒体製造時の乾燥による収縮を小さくすることによって達成できる。具体的にはヤンキードライヤーの使用、ドライヤーカンバスの張力を高くすること、原料パルプに嵩高いパルプまたは架橋パルプを用いること、初期乾燥ゾーンの温度勾配を高くする方法がある。ここで再湿潤、自由乾燥は特開平2-251967号に記載されたように20℃の純水中に測定試料を3時間浸漬した後で20℃、60%RHの環境で24時間風乾するものである。

【0049】本発明においては被記録媒体の表面層の反対面である裏面に透かし模様や印刷を施すことができる。この透かし模様や印刷によって被記録媒体の表裏の識別や製品番号などの表示、印字条件などの情報などを被記録媒体に予め記録することができる。透かし模様や印刷はバーコードなどの記号、ロゴや製品名のような文字や図形を用いることができる。さらに透かし模様や印刷は可視光で識別できるもの、紫外光や赤外光、特殊偏光などの通常では識別不可能な特定の条件でのみ識別できるもの、磁性条件下または磁場で識別できるものを含む。被記録媒体裏面の透かし模様や印刷は公知の方法を用いることができる。

【0050】本発明で用いられるアルミナ水和物はペーマイト構造のアルミナ水和物であるが、X線回折法でペーマイト構造を示すものであれば、二酸化チタンやシリカなどの金属酸化物を含有したアルミナ水和物を用いることもできる。二酸化チタンの含有量はアルミナ水和物全体の0.01～1.00重量%の範囲が水との親和性を損なわないで色材の吸着性を良くすることができるので好ましい。二酸化チタンを含有するペーマイト構造のアルミナ水和物としては例えば特許第2714351号に記載されたものを用いることができる。シリカの含有量としてはアルミナ水和物全体の0.1～30重量%が発色性と溶媒親和性の両者とも満足するために好まし

13

い。シリカを含有したベーマイト構造のアルミナ水和物としては例えば特願平10-174778号に記載されたものを用いることができる。別な形態としては二酸化チタンやシリカの代わりにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、硼素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、ジルコニウム、インジウム、燐、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウムなどの酸化物を含有させて用いることもできる。

【0051】アルミナ水和物の形状は、アルミナ水和物を水、アルコールなどに分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、前記文献(Rocek J., et al, Applied Catalysis, 74巻, 29~36頁, 1991年)に記載されたように、絨毛状とそれ以外の形状が有ることが一般に知られている。本発明においては絨毛状または平板形状のいずれの形状のアルミナ水和物でも用いることができる。アルミナ水和物の形状(粒子形、粒子径、アスペクト比)は、アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡で観察することによって測定することができる。

【0052】本発明者の知見によれば、平板状の形状の方が毛状束(絨毛状)よりも水への分散性が良く、インク受容層を形成した場合にアルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きく、かつ細孔半径分布が幅広くなるのでより好ましい。ここで毛状束形状とは針状の形状のアルミナ水和物が側面同志を接して髪の毛の束のように集まった状態を言う。

【0053】平板形状の粒子のアスペクト比は、特公平5-16015号公報に定義されている方法で求めることができる。アスペクト比は粒子の厚さに対する直径の比を示す。ここで直径とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して、平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比である。また毛状束形状の場合には、アスペクト比を求める方法は、毛状束を形成するアルミナ水和物の個々の針状粒子を円柱として上下の円の直径と長さをそれぞれ求めて、直径に対する長さの比をとって求めることができる。最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均アスペクト比が3~10の範囲で、平均粒子直径が1~50nmの範囲が好ましく、毛状束では平均アスペクト比が3~10の範囲で、平均粒子長さが1~50nmの範囲が好ましい。平均アスペクト比が上記範囲であれば、インク受容層を形成した時や絨毛状物質に内添した時に粒子間に隙間が形成されるため、細孔半径分布の幅広い多孔質構造を容

14

易に形成することができる。平均粒子直径または平均粒子長さが上記範囲内であれば、同様に細孔容積の大きな多孔質構造を作ることができる。

【0054】本発明のアルミナ水和物のBET比表面積は70~300m<sup>2</sup>/gの範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、印字された白濁したり、画像の耐水性が不十分になる。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、粉落ちが発生し易くなる。アルミナ水和物のBET比表面積、細孔半径分布、細孔容積は窒素吸着脱離方法によって求めることができる。

【0055】被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶構造は一般的なX線回折法によって測定することができる。アルミナ水和物を内添した被記録媒体を測定セルに取り付けて回折角度2θが14~15°に現れる(020)面のピークを測定して、ピークの回折角度2θと半値幅Bから、(020)面の面間隔はブラッグ(Bragg)の式、(010)面に垂直方向の結晶厚さはシェラー(Scherrer)の式を用いて求めることができる。

【0056】本発明における被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔は0.617nmを越え0.620nm以下である範囲が好ましい。この範囲では使用する染料などの色材の選択幅が広くなり、疎水性、親水性のどちらの色材を用いて印字しても、印字部の光学濃度が高くなり、かつニジミやビーディング、ハジキの発生が少なくなる。また疎水性、親水性の色材を併用して印字しても、光学濃度や印字ドット径が色材の種類によらず均一になる。またインク中に親水性または疎水性の材料を含んでも印字部の光学濃度やドット径の変化がなく、ニジミやビーディング、ハジキの発生が少なくなる。(010)面に垂直方向の結晶厚さは6.0~10.0nmの範囲が好ましい。この範囲では被記録媒体のインク吸収性及び色材の吸着性が良く、粉落ちが少なくなる。被記録媒体中のアルミナ水和物の(020)面の面間隔と(010)面に垂直方向の結晶厚さを上記範囲にする方法は例えば特開平9-99627号に記載された方法を用いることができる。

【0057】被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度は同様にX線回折法によって求めることができる。アルミナ水和物を内添した被記録媒体を粉末化して測定セルに取り付けて回折角度2θが10°における強度と2θが14~15°に現れる(020)面のピークを測定して、2θ=10°のピーク強度に対する(020)面のピーク強度から結晶化度を求めることができる。被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度は15~80の範囲が好ましい。この範囲内であればインク吸収性が良くなる上に印字された画像の耐水性が良くなる。被記録媒体中のアルミナ水和物の結晶化度を上記範囲にする方法は例えば特開平8-132731号に記載された方法を

用いることができる。

【0058】用いるアルミナ水和物の好ましい細孔構造は以下の3種類あり、必要に応じて1種類以上選択して用いることができる。

【0059】本発明における第1の細孔構造は、前記アルミナ水和物の平均細孔半径は2.0～20.0nmで、細孔半径分布の半値幅は2.0～15.0nmのものである。ここで平均細孔半径は特開昭51-38298号公報、特開平4-202011号公報に示されるものである。また細孔半径分布の半値幅とは、平均細孔半径の頻度の半分の頻度である細孔半径の幅を示すものである。

【0060】特開平4-267180号公報、同5-16517号公報に記載されているように、インク中の染料は特定の半径の細孔に選択的に吸着されるが、上記範囲の平均細孔半径と半値幅であれば、使用できる色材の選択幅が広がって疎水性や親水性の色材を用いてもニジミやビーディング、ハジキがほとんど発生せず、光学濃度やドット径が均一になる。上記細孔構造を持つアルミナ水和物は例えば特許第2714352号に記載された方法で作ることができる。

【0061】本発明における第2の細孔構造は前記アルミナ水和物が細孔半径分布において半径10.0nm以下と半径10.0～20.0nmの範囲にそれぞれ極大を持っているものである。半径10.0～20.0nmの比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、半径10.0nm以下の比較的小さい細孔でインク中の色材などの色材成分をを吸着する。そのため色材の吸着と溶媒の吸収の両方とも早くなる。半径10.0nm以下の極大は半径1.0～6.0nmにあるものがより好ましく、この範囲内では色材の吸着が早くなる。細孔半径10.0nm以下の極大の細孔容積比（極大2の容積比）は、全細孔容積の0.1～10%であることがインク吸収性と色材定着性の両者を満足するため好ましく、より好ましくは1～5%の範囲であり、この範囲ではインク吸収速度と色材の吸着速度が早くなる。上記細孔構造を持つアルミナ水和物は例えば特許第2714350号に記載された方法で作ることができる。それ以外の方法として半径10.0nmにピークを持つアルミナ水和物と半径10.0と20.0の間にピークを持つアルミナ水和物を併用する方法を用いることができる。

【0062】本発明における第3の細孔構造は前記アルミナ水和物が細孔半径分布において半径2.0～20.0nmの範囲に最大ピークを持つものである。この範囲にピークを持つとインク吸収性と色材吸着の両方を満足してかつアルミナ水和物の透明性が良くなり、画像の白濁を防止することができる。最大ピークのさらに好ましい範囲6.0～20.0nmで、この範囲内であれば色材として顔料を用いたインク、染料を用いたインク、染料インクと顔料インクの併用インク、混合インクのい

れのインクで印字を行ってもにじみ、はじき、色むらの発生を防ぐことができる。最も好ましい範囲は半径6.0～16.0nmの範囲である。この範囲内であれば色材濃度の異なる3種類以上のインクを用いた場合でも濃度による色味の差異がなくなる。上記細孔構造を持つアルミナ水和物は例えば特開平9-6664号公報に記載された方法で作ることができる。

【0063】アルミナ水和物の全細孔容積は0.4～1.0cm<sup>3</sup>/gの範囲が好ましい。この範囲内であればインク吸収性が良い上に多色印字を行っても色味が損なわれることがない。さらに好ましい範囲は0.4～0.6cm<sup>3</sup>/gの範囲であることが粉落ちや画像のにじみが発生しにくくなるため好ましい。さらにアルミナ水和物の半径2.0～20.0nmの範囲の細孔容積が全細孔容積の80%以上であると印字された画像に白濁が発生しないのでさらに好ましい。別な形態としてアルミナ水和物を凝集させて用いることも可能である。粒子径が0.5～50μmでBET比表面積/細孔容積の値が50～500m<sup>2</sup>/mlである範囲が好ましい。この範囲内であればアルミナ粒子の吸着点が数多く露出しているために印字環境（温度、湿度）によらずビーディングの発生を防ぐことができる。上記細孔構造を持つ凝集粒子は、例えば特開平8-174993号に記載された方法を用いることができる。

【0064】本発明で用いるアルミナ水和物には添加物を加えて用いることができる。添加物としては、各種金属酸化物、2価以上の金属の塩、カチオン性有機物質の中から必要に応じて自由に選択して用いることができる。金属酸化物としては、シリカ、シリカアルミナ、ボリア、シリカボリア、マグネシア、シリカマグネシア、チタニア、ジルコニア、酸化亜鉛などの酸化物、水酸化物、2価以上の金属の塩としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの塩、塩化マグネシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛などのハロゲン化物塩、カオリン、タルクなどが好ましい。カチオン性有機物質としては4級アンモニウム塩、ボリアミン、アルキルアミンなどが好ましい。添加物の添加量としては、アルミナ水和物の20重量%以下であることが好ましい。

【0065】また、本発明においてはアルミナ水和物はカップリング剤処理されたものを用いることができる。用いるカップリング剤としてはシラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系カップリング剤の中から1種類以上選択して用いることができる。カップリング剤によってアルミナ水和物が疎水化されていると画像の色濃度が高く、鮮明な画像が得られるので好ましい。アルミナ水和物全体の表面積換算で0.1～30%の範囲でカップリング剤処理されていると、インクの吸収性を損なうことなく、発色性を高めることができる。上記カップリング剤処理方法は例えば特開平9-766

17

28号に記載された方法で行うことができる。

【0066】本発明では、アルミナ水和物に加えて、必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤を添加することも可能である。耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

【0067】あるいは本発明ではアルミナ水和物の分散液に金属アルコキシド、水酸基を架橋することができる物質を添加して用いることも可能である。この分散液を用いた製造方法では、界面活性剤を多く添加した浸透性の良いインクを用いて印字した場合でもにじみやビーディングの発生を防止することができる。

【0068】アルミナ水和物を含む分散液の分散処理方法としては、一般に分散に用いられている方法の中から選択して用いることができる。用いる方法・装置としてはボールミルやサンドミルなどの摩砕型の分散機よりもホモミキサーや回転羽などの緩やかな攪拌の方が好ましい。加えるずり応力としては、分散液の粘度や量、容積によって異なるが、 $0.1 \sim 100.0 \text{ N/m}^2$  ( $1 \sim 1000 \text{ dyne/cm}^2$ ) の範囲が好ましい。上記の範囲内であれば、アルミナ水和物の結晶構造を変化させることなくアルミナ水和物分散液の粘度を下げるができる。更にアルミナ水和物の粒子径を十分に小さくすることができるため、アルミナ水和物と繊維状物質間の結着点が増える。それゆえ、粉落ちの発生を抑えることができる。上記範囲のさらにに好ましい範囲は、 $0.1 \sim 50.0 \text{ N/m}^2$  の範囲であり、この範囲内であれば、アルミナ水和物の細孔容積を減らすことがない上に、アルミナ水和物の凝集粒子を破壊してその微小粒子にできるため、被記録媒体中の巨大な半径の細孔の発生を防止して、曲げたときのはがれやクラックを防止できる上に、被記録媒体中の大粒子によるヘイズを減少させることができる。最も好ましい範囲は、 $0.1 \sim 20.0 \text{ N/m}^2$  の範囲であり、この範囲であると、被記録媒体中のアルミナ水和物とバインダーの混合比を一定にすることができ、粉落ちやクラックを防止できる上に、印字されたドットの光学濃度やドット径を均一にすることができる。

【0069】分散時間は分散液の量や容器の大きさ、分散液の温度などによって異なるが、30時間以下であることが結晶構造の変化を防止する点から好ましく、さらに10時間以下であれば細孔構造を上記範囲に調整することができる。分散処理中は分散液の温度を冷却または保温などを行なって一定の温度範囲に保っても良い。好ましい温度範囲は分散処理方法、材料、粘度によって異なるが $10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。上記範囲より低いと分散

18

処理が不十分であったり、凝集が発生する。上記範囲より高いとゲル化したり、結晶構造が無定形に変化する。

【0070】本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色剤（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤および水を含むものである。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも良い。顔料としてはカーボンブラックなどが好ましい。顔料と分散剤を併用する方法も自己分散型顔料を用いる方法、マイクロカプセル化する方法も可能である。

【0071】水溶性染料は、一般に水または水と水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、 $20 \sim 90$ 重量%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

【0072】上記水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコールなどの炭素数が $1 \sim 4$ のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコールなどのアルキレン基が $2 \sim 6$ 個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、などの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり減少を防止するための潤滑剤としての効果が大きいと、特に好ましい。

【0073】インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

【0074】前記被記録媒体に上記インクを付与して画像形成を行う方法は、インクジェット記録方法であり、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54-59936号公報に記

載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

#### 【0075】

【実施例】以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0076】本発明で使用した諸物性の測定は下記の要領で行なった。

#### 【0077】1. 結晶構造

被記録媒体のX線回折を測定して(020)面の面間隔はブラッグの式、(010)面に垂直方向の結晶厚さはシェラーの式、結晶化度は(020)のピーク強度と $2\theta = 10^\circ$ の比より求めた。

#### 【0078】2. BET比表面積、細孔半径分布、細孔容積

窒素吸着脱離法を用いて測定した。測定装置：カンタクローム社製、オートソープ1

#### 【0079】3. 二酸化チタン、シリカの含有量

アルミナ水和物中の含有量は、アルミナ水和物を硼酸塩に融解させてICP法(セイコー電子社製、SPS4000)で調べた。

#### 【0080】4. 粒子形状

アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡(日立社製、H-500)で観察してアスペク

水性インク組成(合計100部)

染料(C. 1. フードブラック2)

界面活性剤(サーフィノール465、日信化学社製)

ジエチレングリコール

ポリエチレングリコール

イオン交換水

#### 【0086】7. ケバ立ち

試料表面を爪を立てて10回擦ってケバ立ちの発生を調べた。ケバ立ちのないものを○、少し表面が荒れたものを△、表面に明らかにケバ立ちが見られたものを×とした。

#### 【0087】8. 切断粉落ち

試料を1辺が10mmの正方形に切断して周辺部の粉落ちを調べた。粉落ちがなければ○、粉落ちが発生していれば×とした。

#### 【0088】9. 折り曲げ粉落ち

試料を中央部で半分に折り曲げて戻して粉落ちの発生を調べた。5回折り曲げて戻しても粉落ちのないものを○、3回まで粉落ちのないものを△、粉落ちのあるものを×とした。

#### 【0089】10. カール

試料を297×210mmの大きさに切断して、30℃/80%RH、20℃/45%RH、5℃/10%RH

ト比、粒子径、粒子形を求めた。

#### 【0081】5. 再湿潤、自由乾燥後の変化

試料を20℃の純水中に3時間浸漬してから20℃、60%RHの環境で24時間風乾することによって試料の再湿潤、自由乾燥を行った。詳しくは1987年TAPPPI“紙物性会議予稿集”161ページあるいはTappi誌1982年4月号67ページに記載されている。

【0082】試料の超音波伝播速度の測定はASTMF89-68に規定されている装置であるソニック・シートテスター(商品名、野村商事社製)を用いた。測定の詳細は紙パルプ技術協会誌1986年7月号40ページに記載されている。

【0083】再湿潤前の試料と再乾燥後の試料のCD方向とMD方向の超音波伝播速度をそれぞれ測定して、CD方向とMD方向の変化率から両者の比を求める。

#### 【0084】6. 液体吸収速度

動的走査吸液計(KM350-D1、商品名、協和精工社製)を用いて試料に液体を接触させて吸液量を求める。接触時間約2ミリ秒から10秒までの範囲の範囲での吸液量を測定して接触時間の平方根を横軸に、液体転移量を縦軸に取って吸液曲線を求める。吸液曲線が立ち上がるところの時間から接触時間を濡れ時間を、液体を吸収している時の傾きから吸収係数を求める。測定する液体としてはイオン交換水と下記組成の水性インクを用いた。試料の他に表面層と基層の吸液係数をそれぞれ求めて比(基層/表面層)を取った。

#### 【0085】

3部

1部

5部

10部

残部

の3環境に24時間放置してからその環境で平らな台の上に静置してハイトゲージで反り量を測定した。反りが1mm以下を○、同3mm以下を△、同3mm以上を×とした。

#### 【0090】11. タック

30℃/80%RH、20℃/45%RH、5℃/10%RHの3環境に24時間放置してからその環境の中で測定した。被記録媒体の表面を指で触って付着しなければ○、付着すれば×とした。

#### 【0091】12. 印字特性

下記3種類のプリンターを用いて印字を行った。印字する試料の大きさはプリンター(a)、(b)は297×210mmの大きさと、プリンター(c)はカードプリンターのため99×150mmの大きさで行った。

(a) 小液滴印字で、黒が顔料インク、YMCが染料インクであるDJ720C(HP社製)

(b) 淡色インク印字でインク打ち込み量の多いBJC

21

250 (フォトカートリッジ使用) (キヤノン社製)  
(c) ラインヘッドを用いた超高速印字を行うカードプリンターP-400CII (キヤノンアプテクス社製)

【0092】1) インク吸収性

上記3種類のプリンターを用いて単色から4色までのベタ印字を行った。印字後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れてインク吸収性を調べた。単色ベタ印字でのインク量を100%とした。インク量300% (3色混合) でインクが指に付着しないものを◎、インク量200% (2色混合) でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△、同100%でインクが指に付着すれば×とした。

【0093】2) 画像濃度

プリンター(c)を用いてY、M、C、Bkインクで単色で、インク量100%でベタ印字した画像の画像濃度を、マクベス反射濃度計RD-918を用いて評価した。

【0094】3) ベタ均一性、ニジミ、ビーディング、ハジキ、裏抜け

上記3種類のプリンターで単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のベタ均一性、ニジミ、ビーディング、ハジキを目視で評価した。ベタ部の濃度が均一であれば○、白抜けや濃度むらがあれば×とした。ベタ印字部から色材のにじみがあれば○、色材のにじみが見えれば×とした。同様にベタ印字部にビーディングやハジキがあれば○、発生していれば×とした。被記録媒体の裏面を観察して色材の裏抜けを目視で調べた。裏抜けが観察されなければ○、観察されたら×とした。

【0095】4) 顔料インクと染料インクの色味差

上記3種類のプリンターを用いて黒100%のベタ印字を行った部分を目視観察して色彩の差を評価した。3種類で色味の差がなければ○、プリンター(a)と1種類のプリンターの色味の差がなければ△、色味の差があれば×とした。

【0096】5) 定着性

プリンター(a)を用いて黒100%のベタ印字を行った部分を指で擦って色材の定着性を評価した。色材の脱離がなければ○、脱離が発生したら×とした。Y、M、C、Bkインクで単色で、前記プリンターで1ドット印字した。ドットの直径を顕微鏡で観察した。

【0097】6) 印字濃度と色味変化

上記3種類のプリンターを用いて各色について0%から100%まで128段階の濃度変化をつけたパターンの印字を行って、各色について各印字濃度における色味を目視観察した。4色とも濃度に関係なく色味が同じであれば◎、3色で同じであれば○、2色で同じであれば△、各色とも濃度による色味の変化があれば×とした。

【0098】7) 印字後カール

試料を297×210mmの大きさに切断して、プリン

22

ター(a)、(b)を用いて全面に100%ベタ印字を行った。平らな台の上に静置してハイトゲージで反り量を測定した。反りが1mm以下を○、同3mm以下を△、同3mm以上を×とした。

【0099】8) 印字後のタック

上記3種類のプリンターを用いて全面に100%ベタ印字を行った。被記録媒体の表面を指で触って付着しなければ○、付着すれば×とした。

【0100】9) 印字後の粉落ち

10 試料を10枚重ねて3種類のプリンターで順に搬送して10枚それぞれの粉落ちを目視で観察した。各試料とも粉落ちがなければ○、粉落ちが発生していれば×とした。

【0101】10) 印字後の貼り付き

上記3種類のプリンターで試料を10枚連続して印字して印字サンプルを重ね合わせた。各試料とも貼り付きがなければ○、貼り付きが発生していれば×とした。

【0102】11) 印字後の表面変化

20 上記3種類のプリンターで試料の印字を行って印字面を目視で観察した。印字面に変化がなければ○、印字面に膨潤などの変化が観察されたら×とした。

【0103】12) コックリング、しわ、変形

上記3種類のプリンターで印字して試料の変形を目視観察した。変形などが観察されなかったら○、しわや変形、コックリングが観察されたら×とした。

【0104】(実施例1) 基層の原料パルプとして市販のLBKPをダブルディスクリファイナーによって叩解してカナディアンスタンダードフリーネス(C. S. F.) 300mlの叩解原料(A)を得た。

30 【0105】基層と同じ市販のLBKPを基層と同じ装置で叩解して同450mlの叩解原料(B)を得た。この叩解原料(B)に特開平9-99627号の実施例1に記載されているペーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(A))を乾燥固形分換算で原料パルプの10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0106】上記基層の原料パルプと表面層の原料パルプを多層ヘッドボックスを有する多層抄紙機で表面層の坪量が20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>となるように二層抄紙を行った。乾燥後に線圧20Kg/cmとなるようにカレンダー処理を行って坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0107】(実施例2) 特開平8-284090号の実施例1に記載されている方法に従って、C. S. F. 300mlの叩解パルプスラリーを砥粒板擦り合わせ装置で微細化を行った。次に高圧ホモジナイザーで超微細化処理を行ってフィブリル化セルロースからなる叩解原料(C)を得た。

50 【0108】この叩解原料(C)と叩解原料(B)を乾

23

乾燥固形分換算で80:20の比率で混合した。この中にアルミナ水和物(A)を乾燥固形分換算で原料パルプ重量の10重量%混合して表面層の原料パルプを得た。

【0109】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0110】(実施例3)市販の広葉樹漂白サルファイトパルプを実施例1と同じ装置を用いてカナディアンスタンダードフリーネス(C. S. F.)450mlの叩解原料(D)を得た。

【0111】この叩解原料(D)と叩解原料(B)を乾燥固形分換算で60:40の比率で混合した。この中にアルミナ水和物(A)を乾燥固形分換算で原料パルプ重量の10重量%混合して表面層の原料パルプを得た。

【0112】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0113】(実施例4)高粘性セルロース繊維としてねじれ構造を有する架橋パルプ(High Bulk Additive、商品名、ウエハウザーペーパー社製)を調整して叩解原料(E)を得た。

【0114】この叩解原料(E)を叩解原料(B)に乾燥固形分換算で3重量%混合した。この中にアルミナ水和物(A)を乾燥固形分換算で原料パルプ重量の10重量%混合して表面層の原料パルプを得た。

【0115】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0116】(実施例5)エーテル化度0.43、塩基飽和度82%の繊維状カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(ニチリン化学)の固形分濃度1.5重量%の水分散液にポリアミン樹脂(スミレーズレジンFR-2P、商品名、住友化学社製)を繊維状カルボキシメチルセルロースナトリウム塩に対して2.0重量%の割合で添加、攪拌して高吸収性樹脂を得た。

24

【0117】叩解原料(A)と高吸収性樹脂を乾燥固形分換算での95:5の比率で混合して基層の原料パルプを得た。

【0118】表面層の原料パルプとして実施例1と同じ表面層の原料パルプを用いた。実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0119】(実施例6)叩解原料(A)と実施例4と同じ叩解原料(E)を乾燥固形分換算での65:35の比率で混合して基層の原料パルプを得た。

【0120】表面層の原料パルプとして実施例1と同じ表面層の原料パルプを用いた。実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0121】(実施例7)特開平8-667号の実施例1に記載されている方法に従って、市販の針葉樹晒クラフトパルプの水分散液にオゾン含有ガスを導入した。脱水、ほぐし、加熱乾燥を行ってからブレンダーに入れてパルプ塊を微小単独の繊維に解離してフラッフ化セルロースからなる叩解原料(F)を得た。

【0122】叩解原料(A)と叩解原料(F)を乾燥固形分換算での65:35の比率で混合して基層の原料パルプを得た。

【0123】表面層の原料パルプとして実施例1と同じ表面層の原料パルプを用いた。実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0124】(実施例8)市販のマーセル化クラフトパルプを実施例1と同じ装置を用いてカナディアンスタンダードフリーネス(C. S. F.)740mlの叩解原料(G)を得た。叩解原料(A)と叩解原料(G)を乾燥固形分換算での65:35の比率で混合して基層の原料パルプを得た。

【0125】表面層の原料パルプとして実施例1と同じ表面層の原料パルプを用いた。実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g

／m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0126】(実施例9) 特開平9-99627号の実施例2のベーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(B))を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0127】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0128】(実施例10) 特開平9-66664号の実施例1に記載されている半径2.0~20.0の細孔容積が全細孔容積の80%以上のベーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(C))を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0129】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0130】(実施例11) 特開平9-99627号の実施例3の二酸化チタンを含有するベーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(D))を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0131】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0132】(実施例12) 米国特許第4242271号明細書に記載された方法に準拠してアルミニウムドデキンドを製造した。得られたアルミニウムドデキンドとイオン交換水、オルトケイ酸を混合した。この混合溶液を反応容器に入れて攪拌しながらアルミニウムドデキンドを加水分解した。加水分解の条件とアルミニウムドデキンドとオルトケイ酸の混合比率は以下のとおりである。なお、イオン交換水中のアルミニウムドデキンドと

同じ重量を用いた。

加水分解温度: 110℃

加水分解時間: 30分

混合比: 8.45 (混合比はアルコキシド100重量部に対するケイ酸の添加量: 重量部)

【0133】得られたアルミナ水和物の懸濁物を入口温度280℃でスプレー乾燥してシリカ含有アルミナ水和物粉末を得た。アルミナ水和物の結晶構造はベーマイトで、粒子形状は平板状であった。また、その物性は以下のとおりである。

シリカ含有量: 1.0重量%

平均粒子径: 27.1nm

アスペクト比: 6.1

結晶化度: 53

【0134】このシリカを1.0重量%含有し、結晶化度が53のベーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(E))を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0135】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0136】(実施例13) 特開平8-132731号の実施例2の結晶化度32.2のベーマイト構造のアルミナ水和物(アルミナ水和物(F))を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0137】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0138】(実施例14) 特開平8-174993号の実施例に記載されているアルミナ水和物顔料Bを同実施例2と同じ方法でアンモニア水を用いて凝集させてアルミナ水和物の凝集粒子(アルミナ水和物(G))を形成した。

【0139】アルミナ水和物(G)を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0140】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層



27

紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0141】(実施例15) 特開平9-76628号の実施例1に記載された方法に従ってカップリング剤で処理されたアルミナ水和物(アルミナ水和物(H))を調整した。

【0142】アルミナ水和物(H)を叩解原料(B)に対して乾燥固形分換算で10重量%添加して表面層の原料パルプを得た。

【0143】基層の原料パルプとして叩解原料(A)を用いて実施例1と同じ装置、同じ方法で表面層の坪量20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>の二層構成の多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0144】(実施例16) 裏面層の原料パルプとして市販のLBKPを実施例1と同じ装置、方法で叩解してカナディアンスタンダードフリーネス(C.S.F.)350mlの叩解原料(H)を得た。

【0145】実施例1と同じ表面層の原料パルプと基層の原料パルプを用いて実施例1と同じ多層抄紙機で表面層の表面層の坪量が20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>、裏面層の坪量が20g/m<sup>2</sup>となるように三層抄紙を行った。乾燥後に線圧20Kg/cmとなるようにカレンダー処理を行って坪量100g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を第2表に示す。

【0146】(実施例17) 実施例1と同じ表面層の原料パルプと基層の原料パルプを用いて、実施例1と同じ多層抄紙機を用いて表面層の表面層の坪量が20g/m<sup>2</sup>、基層の坪量が60g/m<sup>2</sup>となるように二層抄紙を行った。抄紙機のワイヤーに透かし模様のパターンを入れたスクリーンを設置して、ワイヤー部が被記録媒体の裏面になるようにして抄紙した。乾燥後に線圧20Kg/cm

28

cmとなるようにカレンダー処理を行って坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。さらに実施例1と同じように表面をカレンダー処理を行って、坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。裏面には目視で観察できる透かし模様が入っていた。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値は実施例1~16と変わらなかった。

【0147】(実施例18) 実施例1の被記録媒体の裏面(基層の表面層非形成面)に米国AB Dick社製のオフセット印刷機と印刷インキ(Fグロス墨#85、商品名、大日本インキ社製)を用いてバーコードパターンを印刷した。目視で印刷パターンは観察できた。表面層には変化がなく手触り感と物性値は実施例1~16と変わらなかった。

【0148】(実施例19) 実施例1の被記録媒体の裏面(基層の表面層非形成面)に米国AB Dick社製のオフセット印刷機と市販の磁性インキを用いてバーコードパターンを印刷した。磁気印刷パターンは読み取り装置で観察できた。表面層には変化がなく手触り感と物性値は実施例1~16と変わらなかった。

【0149】(実施例20) 実施例1の被記録媒体の裏面(基層の表面層非形成面)に米国AB Dick社製のオフセット印刷機と市販の赤外インキを用いてバーコードパターンを印刷した。印刷パターンは目視では観察できなくて赤外線読み取り装置で観察できた。表面層には変化がなく手触り感と物性値は実施例1~16と変わらなかった。

【0150】(実施例21) 実施例1と同じ叩解原料(A)を用いてTAPPI標準シートフォーマーを用いて坪量60g/m<sup>2</sup>の基層の抄紙を行った。実施例1と同じ叩解原料(B)を用いて基層の上に表面層の坪量が20g/m<sup>2</sup>となるようにバーコートした。その後で100℃のオープン(ヤマト科学)で10分間加熱乾燥した。さらに実施例1と同じ方法でカレンダー処理を行って坪量80g/m<sup>2</sup>のアルミナ内添多層紙を得た。手触りは普通紙と変わらなかった。被記録媒体の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。結果を第2表に記す。

【0151】

【表1】

40

【表1】

アルミナ水和物	A	B	C	D	E	F	G	H
粒子形状	板状	板状	板状	板状	板状	板状	板状	板状
平均粒子径 (nm)	33.0	35.0	27.2	29.0	27.1	30.0	30.5	29.5
アスペクト比	6.5	8.3	6.4	5.5	6.1	6.5	6.5 (*3)	5.5
平均細孔半径 (nm)	7.0	7.0	6.7	6.0	8.2	---	---	---
半値幅 (nm)	4.5	2.3	5.0	3.5	5.0	---	---	---
細孔分布の極大1 (nm)	7.0	11.0	7.0	8.0	8.1	---	---	---
細孔分布の極大2 (nm)	---	4.0	---	---	---	---	---	---
最大ピーク (nm)	7.0	11.0	7.0	8.0	8.1	---	---	---
細孔容積 (cm <sup>3</sup> /g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.75	0.70	0.59
半径2.0~20.0nmの割合	---	---	90%	---	---	---	(*4)	---
極大2の容積比 (%)	---	5	---	---	---	---	---	---
面間隔 (nm)	0.618	0.619	0.618	0.618	---	---	---	---
結晶厚さ (nm)	8.0	7.0	7.5	7.5	---	---	---	---
結晶化度	---	---	---	---	65	31	---	---
添加物				(*1)	(*2)			

\*1: 二酸化チタン0.150重量%含有、\*2: シリカ1.0重量%含有、\*3: 凝集粒子径26 $\mu$ m、  
 \*4: 比表面積/細孔容積=104 (m<sup>2</sup>/ml)

【0152】

【表2】

[第2表]					
製造条件・測定項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例21
再湿潤乾燥後の変化比	1.2	1.0	1.1	1.0	1.2
濡れ時間(イオン交換水)	13	10	10	9	13
濡れ時間(水性インク)	10	7	7	6	10
吸収係数(イオン交換水)	5	5	5	5	5
吸収係数(水性インク)	7	7	7	7	7
基層と表面層の比					
イオン交換水	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
水性インク	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
ケバ立ち	○	○	○	○	○
切断粉落ち	○	○	○	○	○
折り曲げ粉落ち	○	○	○	○	○
カール	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
タック	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
インク吸収性(*5)	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎
画像濃度(Bk)	1.15	1.13	1.15	1.16	1.15
(C)	1.16	1.14	1.15	1.15	1.16
(M)	1.15	1.12	1.13	1.15	1.15
(Y)	1.13	1.15	1.13	1.14	1.14
べた均一性(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
にじみ(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
ビーディング(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
はじき(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
裏抜け	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
顔料と染料の色味差	○	○	○	○	○
定着性	○	○	○	○	○
濃度と色味変化(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後カール	○	○	○	○	○
印字後タック	○	○	○	○	○
印字後の粉落ち	○	○	○	○	○
印字後の貼り付き	○	○	○	○	○
印字後の表面変化(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後のコックリング や変形(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○

\*5: プリンター (a)、同 (b)、同 (c) の評価結果

[第2表 (続き)]				
製造条件・測定項目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
再湿潤乾燥後の変化比	1.1	1.2	1.1	1.1
濡れ時間(イオン交換水)	13	13	13	13
濡れ時間(水性インク)	10	10	10	10
吸収係数(イオン交換水)	7	7	7	7
吸収係数(水性インク)	9	9	9	10
基層と表面層の比				
イオン交換水	1.4	1.4	1.4	1.4
水性インク	1.6	1.6	1.6	1.6
ケバ立ち	○	○	○	○
切断粉落ち	○	○	○	○
折り曲げ粉落ち	○	○	○	○
カール	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
タック	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
インク吸収性 (*5)	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎
画像濃度 (Bk)	1.14	1.16	1.15	1.13
(C)	1.15	1.12	1.14	1.14
(M)	1.16	1.12	1.14	1.15
(Y)	1.13	1.13	1.13	1.14
べた均一性 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
にじみ (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
ピーディング (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
はじき (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
裏抜け	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
顔料と染料の色味差	○	○	○	○
定着性	○	○	○	○
濃度と色味変化 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後カール	○	○	○	○
印字後タック	○	○	○	○
印字後の粉落ち	○	○	○	○
印字後の貼り付き	○	○	○	○
印字後の表面変化 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後のコックリングや変形 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○

\*5: プリンター (a)、同 (b)、同 (c) の評価結果

[第2表 (続き)]				
製造条件・測定項目	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
再湿潤乾燥後の変化比	1.2	1.2	1.2	1.2
濡れ時間(イオン交換水)	13	13	13	13
濡れ時間(水性インク)	10	10	10	10
吸収係数(イオン交換水)	5	5	5	5
吸収係数(水性インク)	7	7	7	7
基層と表面層の比				
イオン交換水	1.2	1.2	1.2	1.2
水性インク	1.4	1.4	1.4	1.4
ケバ立ち	○	○	○	○
切断粉落ち	○	○	○	○
折り曲げ粉落ち	○	○	○	○
カール	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
タック	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
インク吸収性 (*5)	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎
画像濃度 (Bk)	1.14	1.13	1.14	1.14
(C)	1.14	1.14	1.13	1.13
(M)	1.15	1.13	1.13	1.15
(Y)	1.13	1.13	1.14	1.13
べた均一性 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
にじみ (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
ビーディング (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
はじき (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
裏抜け	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
顔料と染料の色味差	○	○	○	○
定着性	○	○	○	○
濃度と色味変化 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後カール	○	○	○	○
印字後タック	○	○	○	○
印字後の粉落ち	○	○	○	○
印字後の貼り付き	○	○	○	○
印字後の表面変化 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後のコックリングや変形 (*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○

\*5: プリンター (a)、同 (b)、同 (c) の評価結果

[第2表 (続き)]				
製造条件・測定項目	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
再湿潤乾燥後の変化比	1.2	1.2	1.2	1.2
濡れ時間(イオン交換水)	13	13	13	13
濡れ時間(水性インク)	10	10	10	10
吸収係数(イオン交換水)	5	5	5	6
吸収係数(水性インク)	7	7	7	8
基層と表面層の比				
イオン交換水	1.2	1.2	1.2	1.2
水性インク	1.4	1.4	1.4	1.4
ケバ立ち	○	○	○	○
切断粉落ち	○	○	○	○
折り曲げ粉落ち	○	○	○	○
カール	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
タック	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
インク吸収性(*5)	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎	◎、◎、◎
画像濃度 (Bk)	1.14	1.14	1.13	1.13
(C)	1.13	1.13	1.13	1.13
(M)	1.15	1.15	1.13	1.14
(Y)	1.14	1.13	1.14	1.15
べた均一性(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
にじみ(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
ビーディング(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
はじき(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
裏抜け	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
顔料と染料の色味差	○	○	○	○
定着性	○	○	○	○
濃度と色味変化(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後カール	○	○	○	○
印字後タック	○	○	○	○
印字後の粉落ち	○	○	○	○
印字後の貼り付き	○	○	○	○
印字後の表面変化(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○
印字後のコックリングや変形(*5)	○、○、○	○、○、○	○、○、○	○、○、○

\*5: プリンター (a)、同 (b)、同 (c) の評価結果

#### 【0156】

【発明の効果】本発明は、以下に示す顕著な効果を有する。

(1) 繊維状物質にアルミナ水和物を添加したため、普通紙の風合いを残した状態でインク吸収性や発色性を良くすることができる。

(2) アルミナ水和物を表面層のみに添加したこと添 40 加効果が大きくなり、少ない添加量でも画像を良くすることができる。

(3) 表面層でインク中の色材の吸収を行って、基層でインク中の溶媒成分の吸収を行うため、フルラインヘッドを持ったラインプリンターのような超高速機で印字を行っても溢れやにじみ、ビーディングなどの発生を防ぐことができる。

(4) 基層をサイズ処理などを行うことなく裏抜けを防止することができる。

(5) 温湿度の変化によるカールや表面を擦った時の粉落ちやケバ立ちを防止することができる。